

549,830

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
11. November 2004 (11.11.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/095935 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **A22C 13/00**,
C08K 3/00, B32B 27/34

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2004/004206

(22) Internationales Anmeldedatum:
21. April 2004 (21.04.2004)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
103 19 006.6 25. April 2003 (25.04.2003) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): **KALLE GMBH & CO. KG** [DE/DE]; Rheingaus-
trasse 190-196, 65203 Wiesbaden (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **KASTL**, Erna
[DE/DE]; Dorfweg 9, 65510 Hünstetten (DE).

(74) Anwälte: **PLATE**, Jürgen usw.; Patentanwaltskanzlei
Zounek, Industriepark Kalle Albert, Rheingaustrasse 196,
65203 Wiesbaden (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG,
PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM,
ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT,
RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,
GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: **FOOD CASING PROVIDED WITH AN ANTIMICROBIAL FINISH**

(54) Bezeichnung: **NAHRUNGSMITTELHÜLLE MIT ANTIMIKROBIELLER AUSTRÜSTUNG**

(57) Abstract: The invention relates to a preferred tubular-shaped food casing based on synthetic material, especially polyamide, wherein the layers and/or at least one of the layers contains at least one metal salt with antimicrobial active metal ions. The metal salt comprises, preferably, silver, copper or zinc ions. In the event of a multi-layered casing, said type of metal salt has at least one outer layer. A master batch is used, preferably, in the production of the casing, said master batch containing between 5 - 40 wt.-% metal salts. The food casing is preferably used as an artificial sausage casing.

(57) Zusammenfassung: Beschrieben ist eine bevorzugt schlauchförmige Nahrungsmittelhülle auf Kunststoffbasis, insbesondere auf Polyamidbasis, in der die Schicht bzw. mindestens eine der Schichten mindestens eines Metallsalzes mit antimikrobiell wirkenden Metallionen enthält. Das Metallsalz umfasst vorzugsweise Silber-, Kupfer- oder Zinkionen. Im Fall einer mehrschichtigen Hülle enthält mindestens die Aussenschicht ein solches Metallsalz. Bei der Herstellung der Hülle wird vorzugsweise ein Masterbatch eingesetzt, das etwa 5 bis 40 Gew.-% des Metallsalzes enthält. Verwendet wird die Nahrungsmittelhülle bevorzugt als künstliche Würsthülle.

WO 2004/095935 A1

Nahrungsmittelhülle mit antimikrobieller Ausrüstung

Die Erfindung betrifft eine Nahrungsmittelhülle auf Polymerbasis mit einer antimikrobiellen Ausrüstung sowie ein Verfahren zur Herstellung der Hülle.

Nahrungsmittelhüllen, speziell Wursthüllen, mit einer antimikrobiellen Ausrüstung sind bereits bekannt. So ist in der US-A 3 864 449 eine Wursthülle auf Basis von regenerierter Cellulose offenbart, die ein fettlösliches, eßbares Antimykotikum enthält, insbesondere *para*-Hydroxy-benzoesäureester. Bei der Herstellung der Hülle wird das Antimykotikum in einem Öl (beispielsweise Castoröl) gelöst. Anschließend wird das Öl mit den darin gelösten Bestandteilen in einer Viskoselösung dispergiert und die Dispersion dann durch eine Ringdüse extrudiert. Die fein verteilten Öltröpfchen befinden sich nach der Regenerierung der Cellulose in der schlauchförmigen Hülle und können den Wirkstoff abgeben. Hüllen auf Polymerbasis, die durch Extrudieren oder Coextrudieren aus einer thermoplastischen Schmelze hergestellt werden, können auf diese Art nicht antimikrobiell ausgerüstet werden.

Eine antibakterielle Imprägnierung kann auch durch Aufbringen einer entsprechenden Lösung oder Suspension auf eine fertige schlauchförmige Hülle erreicht werden. So ist in der EP-A 0 384 319 eine Zusammensetzung offenbart, die ein aus *Pediococcus*- oder *Streptococcus*-Arten erhältliches Bakteriocin (insbesondere Nisin oder Pediocin) und einen Chelatbildner umfaßt. Diese Zusammensetzung kann auf Cellulosehüllen wie auch auf Polymerhüllen (beispielsweise solche auf Basis von Polyolefinen, Polyamiden, Polyethylenterephthalaten, Polyvinylidenchlorid-Copolymeren oder Ethylen/Vinylacetat-Copolymeren) aufgebracht werden. Eine solche Imprägnierung wirkt naturgemäß nicht sehr nachhaltig. Bakteriocine sind zudem hitzeempfindlich.

Wursthüllen auf Basis von Polyamid werden vielfach auch in füllfertig vorbefeuchteter („vorkonditionierter“) Form hergestellt, denn einzelne Polyamidarten können bis zu etwa 10 Gew.-% an Wasser aufnehmen. Auf den vorbefeuchteten Hüllen kann sich bei der Lagerung jedoch Schimmel ausbreiten, was eine weitere Verwendung ausschließt. Zur Lösung dieses Problems wurden die wäßrigen Befeuchtungslösungen daher mit fungizid und/oder bakterizid wirksamen Kom-

ponenten versetzt. Geeignete und lebensmittelrechtlich zugelassene Komponenten sind insbesondere Kaliumsorbat, *para*-Hydroxy-benzoesäureester (PHB-Ester) oder Natamycin.

5 Es bestand daher nach wie vor die Aufgabe, Hüllen auf Basis von thermoplastischen Polymeren zur Verfügung zu stellen, die von Anfang an, d.h. nicht erst durch eine Nachbehandlung, antimikrobiell ausgerüstet sind. Sie sollen sich zudem einfacher herstellen lassen, da eine Nachbehandlung mit antibakteriell wirksamen Substanzen nicht mehr notwendig ist. Weiterhin soll die antimikro-
10 bielle Ausrüstung dauerhaft, d.h. nicht auswaschbar, sein und ihre Wirksamkeit sich auch nach Wärmeeinwirkung nicht oder nur unwesentlich vermindern. Denn bei Wursthüllen kann die Wärmeeinwirkung bis zu einer Temperatur von etwa 95 °C, bei einer Sterilisierung kurzzeitig auch bis zu etwa 120 °C, reichen. Auch eine längere Lagerung der Nahrungsmittelhülle soll die antimikrobielle Wirkung
15 nicht beeinträchtigen.

Gelöst wurde die Aufgabe mit Hilfe von Metallsalzen, die vor der Extrusion der Polymerschmelze zugesetzt werden. In der fertigen Hülle setzen sie antimikro-
20 biell wirksamen Metallionen frei und verhindern oder behindern so das Wachstum von Schimmel, Bakterien, Hefen, Pilzen und anderen Mikroorganismen.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit eine ein- oder mehrschichtige Nahrungsmittelhülle auf Kunststoffbasis, die dadurch gekennzeichnet ist, daß die Schicht bzw. mindestens eine der Schichten eine antimikrobiell wirksame
25 Menge an mindestens einem Metallsalz enthält. Das Metallsalz enthält bevorzugt Silber-, Kupfer-, Zink-Ionen und/oder andere Metallionen mit antimikrobieller, insbesondere antibakterieller Wirkung.

Die Nahrungsmittelhülle auf Kunststoffbasis ist vorzugsweise eine Hülle auf
30 Basis von Polyamid und/oder Copolyamid (im folgenden als (Co)Polyamid bezeichnet).

Das (Co)Polyamid ist allgemein ein aliphatisches (Co)Polyamid, wie PA 6 (Poly(ϵ -caprolactam) = Polyamid aus ϵ -Caprolactam bzw. 6-Amino-hexansäure),
35 PA 6,6 (Polyhexamethylenadipamid = Polyamid aus Hexamethyldiamid und

Adipinsäure), PA 6/6,6 (Copolyamid aus ϵ -Caprolactam, Hexamethyldiamin und Adipinsäure), PA 6/66,9 (Copolyamid aus ϵ -Caprolactam, Hexamethyldiamin, Adipinsäure und Azelainsäure), PA 6/66,12 (Copolyamid aus ϵ -Caprolactam, Hexamethyldiamin, Adipinsäure und Laurinlactam), PA 6,9 (Polyamid aus Hexamethyldiamin und Azelainsäure), PA 6,10 (Polyhexamethylensebacinamid = Polyamid aus Hexamethyldiamin und Sebacinsäure), PA 6,12 (Polyhexamethylendodecanamid = Copolyamid aus ϵ -Caprolactam und ω -Aminolaurinsäurelactam), PA 4,6 (Polytetramethylenadipinamid = Polyamid aus Tetramethyldiamin und Adipinsäure) oder PA 12 (Poly(ϵ -laurinlactam)). Das aliphatische (Co)Polyamid kann abgemischt sein mit teilaromatischen (Co)Polyamiden, insbesondere amorphen teilaromatischen (Co)Polyamiden wie PA 6I/6T (einem Copolyamid mit Einheiten aus Hexamethyldiamin, Isophthalsäure und Terephthalsäure). Der Anteil an teilaromatischem (Co)Polyamid beträgt vorzugsweise nicht mehr als 50 Gew.-%, besonders bevorzugt nicht mehr als 30 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht aller (Co)Polyamide. Das (Co)Polyamid kann darüber hinaus abgemischt sein mit weiteren Polymeren, insbesondere olefinische Polymeren, speziell solchen, die auch als Haftvermittler wirken. Zu nennen sind hier beispielsweise Ethylen/ (Meth)acrylsäure-Copolymere. Weitere Polymere können auch durch ein entsprechendes Metallsalz enthaltendes Masterbatch in das Hüllenmaterial gelangen. Das gilt beispielsweise, wenn ein Masterbatch auf Polyethylen- oder Polyester-Basis in eine Polyamidschicht eingearbeitet wird.

Der Anteil an Metallsalz(en) in der einschichtigen Hülle bzw. in einer entsprechend ausgerüsteten Schicht der mehrschichtigen Hülle beträgt allgemein etwa 0,005 bis 4,0 Gew.-%, bevorzugt etwa 0,01 bis 2,0 Gew.-%. Der Anteil an Metallionen beträgt dementsprechend etwa 0,0025 bis 2 Gew.-%, bevorzugt 0,005 bis 1,0 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Hülle oder einer Schicht der Hülle. In den mehrschichtigen Hüllen enthält vorzugsweise mindestens die Außenschicht antimikrobiell wirksame(s) Metallsalz(e).

Die Hülle kann darüber hinaus allgemein übliche Additive enthalten, wie Farbstoffe oder Farbpigmente, UV-Stabilisatoren oder Ähnliches. Sie ist allgemein schlauchförmig, bevorzugt auch nahtlos. Sie kann unverstreckt oder verstreckt sein. Verstreckt werden kann die Hülle in einem Blasformverfahren oder durch

biaxiales Orientieren in einem sogenannten double-bubble-Verfahren. In dem letztgenannten Verfahren wird zunächst durch Extrusion oder Coextrusion ein Primärrohr hergestellt, das abgekühlt, sodann auf die Verstrecktemperatur aufgeheizt und durch einen von innen wirkenden Gasdruck verstreckt wird. Durch Thermofixieren läßt sich dann ein für Wursthüllen zweckmäßiger Restschrumpf einstellen. Dieser Restschrumpf beträgt allgemein nicht mehr als 20 % in Längs- und Querrichtung (bestimmt durch 5-minütiges Einlegen in Wasser von 90 °C). In der mehrschichtigen Hülle ist das Metallsalz gegebenenfalls auch in der inneren Schicht enthalten.

In einer bevorzugten Ausführungsform ist das Metallsalz auf einen Träger aufgebracht. Der Träger kann beispielsweise ein Aluminiumsilikat, speziell ein natürlicher oder synthetischer Zeolith oder ein ähnlicher aufnahmefähiger Stoff sein. Durch Ionenaustauschprozesse setzt das Aluminiumsilikat antimikrobiell wirksame Metallionen (beispielsweise Silberionen) frei und bindet dafür Kationen der Umgebung, wie Natrium, Kalium- oder Calciumionen. Dadurch läßt sich eine besonders lang anhaltende Wirkung erzielen. Die Aluminiumsilikat-Partikel haben allgemein einen mittleren Durchmesser von 1 bis 15 µm, bevorzugt 2 bis 10 µm. Sie können bis zu etwa 40 Gew.-% an Metallionen enthalten. Geeignete, Metallionen enthaltende Aluminiumsilikate sind beispielsweise in der JP-A 02-153723 offenbart. Dort ist ihre Verwendung in Schwammtüchern offenbart.

Bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Hülle wird vorzugsweise ein Masterbatch eingesetzt, das bis zu etwa 5 bis 40 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 25 Gew.-%, an mindestens einem Metallsalz enthält. Trägermaterial für das Masterbatch ist beispielsweise ein Polyolefin (insbesondere ein Polyethylen, ein Polypropylen, ein Copolymer mit Ethylen- und Propylen-Einheiten, ein Ethylen/ (C₄ - C₈)α-Olefin-Copolymer, ein Propylen/(C₄ - C₈)α-Olefin-Copolymer oder ein Ethylen/Propylen/(C₄ - C₈)α-Olefin-Copolymer) oder ein Polyamid. Das Masterbatch wird mit den übrigen Bestandteilen der Hülle bzw. der betreffenden Schicht der mehrschichtigen Hülle vermischt und anschließend extrudiert oder coextrudiert.

Die weiteren Schichten in der mehrschichtigen Ausführungsform sind insbesondere Schichten auf Basis von Polyolefinen (speziell Polyethylen, Polypropylen, Ethylen/Propylen-Copolymere oder -Blockcopolymere, Polybutylen usw.), von

Polyestern, Polyvinylidenchlorid (PVDC), Poly(ethylen-co-vinylacetat) und/oder Poly(ethylen-co-methylmethacrylat). Zwischen den einzelnen Schichten können zusätzlich noch - vorzugsweise relativ dünne (etwa 2 bis 8 μm) - Haftsichten angeordnet sein, die beispielsweise mit funktionellen Gruppen modifizierte Polyolefine enthalten oder daraus bestehen. Einschließlich solcher Haftsichten sollte die erfindungsgemäße Hülle aus praktischen Gründen nicht mehr als 5 Schichten umfassen. Um die Anzahl der benötigten Extruder zu verringern, ist zudem ein symmetrischer Aufbau sinnvoll. Beispielsweise ist dann die Zusammensetzung der inneren Schicht identisch mit der der äußeren Schicht.

Die erfindungsgemäße ein- oder mehrschichtige, schlauchförmige Hülle hat allgemein eine Wandstärke von 15 bis 150 μm , bevorzugt 20 bis 130 μm , besonders bevorzugt 35 bis 90 μm . Je nach der vorgesehenen Verwendung beträgt der Durchmesser zweckmäßig etwa 20 bis 200 mm, bevorzugt 30 bis 150 mm.

Die erfindungsgemäße Hülle hat den wesentlichen Vorteil, daß sie dauerhaft antimikrobiell ausgerüstet ist. Unter dem Begriff „antimikrobiell wirksam“ soll hier die Wirksamkeit gegen Bakterien, Hefen, Schimmel, Algen, Pilze und andere Mikroorganismen verstanden werden. Wichtig ist vor allem die antibakterielle Wirkung, speziell die Wirkung gegen Colibakterien, Salmonellen und Staphylokokken. Die antimikrobiell wirksamen Komponente wird durch Wasser, Fett oder andere Nahrungsmittelbestandteile nicht aus der Hülle herausgelöst. Die antibakterielle Wirkung wird durch Erhitzen, UV-Strahlung, Einwirkung von Chemikalien praktisch nicht beeinflusst. Die antibakterielle Ausrüstung beeinträchtigt nicht den Geschmack, den Geruch oder das Aroma eines in der Hülle befindlichen Nahrungsmittels. Eine nachträgliche antibakterielle Ausrüstung, wie vielfach im Stand der Technik beschrieben, ist nicht mehr erforderlich. Die erfindungsgemäße Hülle ist damit vor einem Befall durch Mikroorganismen weitgehend geschützt, auch wenn sie bereits füllfertig vorbefeuchtet ist.

Die nachfolgenden Beispiele illustrieren die Erfindung. „Gt“ steht darin für „Gewichtsteil(e)“. Prozente sind Gewichtsprozente, soweit nicht anders angegeben oder aus dem Zusammenhang unmittelbar ersichtlich.

Beispiel 1 (Vergleich):

Ein Gemisch aus

- 5 80 Gt Polyamid 6 (die relative Viskosität einer 1 %igen Lösung des Polyamids in 96 %iger Schwefelsäure bei einer Temperatur von 20 °C betrug 4),
- 10 Gt amorphes Polyamid 6I/6T (@Sellar PA 3426 der DuPont de Nemours Inc.; Schmelzindex: 90 g in 10 min bei 275 °C und einer Belastung von 10 kg) und
- 10 10 Gt Ethylen/Methacrylsäure-Copolymer (@Nucrel 0903 HC der DuPont de Nemours Inc.; Schmelzindex: 2,5 g in 10 min bei 190 °C und 2,16 kg Belastung)

15 wurde in einem Einschncken-Extruder bei 240 °C zu einer homogenen Schmelze plastifiziert. Die Schmelze wurde durch eine Ringdüse zu einem Schlauch mit einem Durchmesser von 18 mm extrudiert. Dieser Primärschlauch wurde nach der Extrusion schnell abgekühlt, dann auf die zum Verstrecken erforderliche Temperatur aufgeheizt, durch von innen wirkende Druckluft und unter der Wirkung eines Quetschwalzenpaares, das einen Zug in Längsrichtung ausübt, biaxial

20 verstreckt. Das Flächenstreckverhältnis betrug 9,6. Die verstreckte Hülle wurde dann thermofixiert, wobei das Flächenstreckverhältnis praktisch unverändert blieb. Die fertige Hülle hatte einen Durchmesser von 66 mm.

Beispiel 2 (erfindungsgemäße einschichtige Hülle):

25 Ein Gemisch aus

- 78 Gt Polyamid 6 (wie im Beispiel 1),
- 10 Gt amorphes Polyamid 6I/6T (wie im Beispiel 1),
- 10 Gt Ethylen/Methacrylsäure-Copolymer (wie im Beispiel 1) und
- 30 2 Gt Polyethylen mit 20 % Metalloxid-Anteil (@Polybatch Abact 399 der Schulmann AG)

 wurde wie im Beispiel 1 beschrieben plastifiziert und zu einer biaxial verstreckten und thermofixierten Wursthülle verarbeitet.

35

Beispiel 3 (erfindungsgemäße mehrschichtige Hülle):

Zur Herstellung der Hülle wurden folgende Polymermischungen eingesetzt:

Gemisch A:

- 5
 88 Gt Polyamid 6 (wie im Beispiel 1),
 10 Gt amorphes Polyamid 6I/6T (wie im Beispiel 1),
 2 Gt Polyethylen mit Metalloxidanteil (@Polybatch Abact 400L der Schulmann AG)

Gemisch B:

- 10
 70 Gt Polyethylen niederer Dichte (LDPE, Lupolen 1441 der BASF AG mit einem MFI von 0,2 g in 10 min bei 190 °C und 2,16 kg Belastung) und
 30 Gt eines mit funktionellen Gruppen modifizierten linearen Polyethylens niederer Dichte (LLDPE; die funktionelle Gruppen wurden durch Behandeln mit Maleinsäureanhydrid eingeführt; @Escor CTR 2000 von Exxon mit einem MFI von 3 g in 10 min bei 190 °C und 2,16 kg Belastung; die Komponente wirkt als Haftvermittler gegenüber Polyamid)
- 15

Gemisch C:

- 20
 85 Gt Polyamid 6 (wie im Beispiel 1)
 15 Gt amorphes Polyamid 6I/6T (wie im Beispiel 1)

25
 Die Gemische wurden in jeweils eigenen Einschnecken-Extrudern bei 240 °C plastifiziert, die dabei entstandenen homogenen Schmelzen in einer 3-Schicht-Ringdüse zusammengeführt und zu einem Schlauch von 18 mm Durchmesser coextrudiert. Der Schlauch wurde dann wie beschrieben zu einer biaxial verstreckten und thermofixierten Nahrungsmittelhülle verarbeitet. Das Flächenstreckverhältnis betrug 9,6. Die fertige Hülle hatte einen Durchmesser von 66 mm. An der Gesamt-Wandstärke von 55 µm waren die einzelnen Schichten wie folgt beteiligt:

30

Außenschicht (Gemisch A):	30 µm
Mittelschicht (Gemisch B):	20 µm
Innenschicht (Gemisch C):	5 µm

Beispiel 4 (erfindungsgemäße einschichtige Hülle):

Ein Gemisch aus

- 5 90 Gt Polyamid 6,6 und
 10 Gt PE mit Metalloxid-Anteil (®Polybatch Abact 399 der Schulmann AG)

10 wurde in einem Einschnecken-Extruder bei 280 °C zu einer homogenen Schmelze plastifiziert und wie im Beispiel 1 beschrieben mit Hilfe einer Ringdüse zu einem Blasschlauch extrudiert.

Bestimmung der antibakteriellen Eigenschaften der Nahrungsmittelhüllen:

15 Dazu wurde die bakteriostatische Aktivität S nach der in der JIS Z 2801 beschriebenen Methode mit Hilfe von Staphylococcus aureus ATCC 6538 als Testorganismus bestimmt. Folgende Resultate wurden erhalten:

Beispiel	bakteriostatische Aktivität S	Reduktion gegenüber der Hülle gemäß Beispiel 1 [%]	Bewertung)*
1 (Vergleich)	0	0	ungenügend
2	> 1,9	> 98	gut
3	> 1,9	> 98	gut
4	> 1,9	> 98	gut

- 25)* die bakteriostatische Aktivität S wurde wie folgt bewertet:
- <0,0 Keimwachstum, ungenügende antibakterielle Wirkung
- 0,0 bis <1,0 keine signifikante Keimreduktion, ungenügende antibakterielle Wirkung
- 1,0 bis <2,0 Keimreduktion, gute antibakterielle Wirkung für bestimmte Anwendungen
- 30 ≥2,0 starke Keimreduktion, gute antibakterielle Wirkung

Patentansprüche

1. Ein- oder mehrschichtige Nahrungsmittelhülle auf Kunststoffbasis, dadurch gekennzeichnet, daß die Schicht bzw. mindestens eine der Schichten eine antimikrobiell wirksame Menge mindestens eines Metallsalzes enthält.
2. Nahrungsmittelhülle gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Metallsalz Silber-, Kupfer-, Zink-Ionen und/oder andere Metallionen mit antimikrobieller, bevorzugt antibakterieller Wirkung enthält.
3. Nahrungsmittelhülle gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß es eine Hülle auf Basis von Polyamid und/oder Copolyamid ist.
4. Nahrungsmittelhülle gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das (Co)Polyamid ein aliphatisches (Co)Polyamid ist.
5. Nahrungsmittelhülle gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß das aliphatische (Co)Polyamid abgemischt ist mit mindestens einem teilaromatischen (Co)Polyamid, bevorzugt mindestens einem amorphen teilaromatischen (Co)Polyamid.
6. Nahrungsmittelhülle gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil des mindestens einen teilaromatischen (Co)Polyamids nicht mehr als 50 Gew.-%, bevorzugt nicht mehr als 30 Gew.-%, beträgt, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht aller (Co)Polyamide.
7. Nahrungsmittelhülle gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil an Metallsalz(en) in der einschichtigen Hülle bzw. in einer entsprechend ausgerüsteten Schicht der mehrschichtigen Hülle 0,005 bis 4,0 Gew.-%, bevorzugt etwa 0,01 bis 2,0 Gew.-%, beträgt, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Hülle bzw. der Schicht in der Hülle.

- 5
8. Nahrungsmittelhülle gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil an Metallionen 0,0025 bis 2 Gew.-%, bevorzugt 0,005 bis 1,0 Gew.-%, beträgt, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Hülle oder der betreffenden Schicht der Hülle.
- 10
9. Nahrungsmittelhülle gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß sie mehrschichtig ist und daß mindestens die Außenschicht mindestens ein antibakteriell wirksames Metallsalz enthält.
- 15
10. Nahrungsmittelhülle gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß sie schlauchförmig, bevorzugt auch nahtlos ist.
- 20
11. Nahrungsmittelhülle gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß sie unverstreckt ist.
- 25
12. Nahrungsmittelhülle gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß sie biaxial verstreckt, bevorzugt auch thermofixiert ist.
- 30
13. Nahrungsmittelhülle gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß sie mehrschichtig ist und die weiteren Schichten auf Basis von Polyolefinen, Polyestern, Polyvinylidenchlorid, Poly(ethylen-co-vinylacetat) und/oder Poly(ethylen-co-methylmethacrylat) sind.
- 35
14. Nahrungsmittelhülle gemäß Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß sie nicht mehr als 5 Schichten aufweist.
15. Nahrungsmittelhülle gemäß Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß sie einen symmetrischen Aufbau hat.
16. Nahrungsmittelhülle gemäß Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß sie einen asymmetrischen Aufbau hat.

17. Nahrungsmittelhülle gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß sie füllfertig vorgewässert ist.
- 5 18. Nahrungsmittelhülle gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine Wandstärke von 15 bis 150 μm , bevorzugt von 20 bis 130 μm , besonders bevorzugt von 35 bis 90 μm hat.
- 10 19. Nahrungsmittelhülle gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 19, dadurch gekennzeichnet, daß sie einen Durchmesser von etwa 20 bis 200 mm, bevorzugt 30 bis 150 mm, hat.
- 15 20. Verfahren zur Herstellung einer Nahrungsmittelhülle gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 20, dadurch gekennzeichnet, daß ein Masterbatch, das etwa 5 bis 40 Gew.-%, bevorzugt etwa 10 bis 25 Gew.-%, an mindestens einem antimikrobiell wirksamen Metallsalz enthält, mit den übrigen Bestandteilen der Hülle oder der betreffenden Schicht der Hülle vermischt und anschließend extrudiert oder coextrudiert wird.
- 20 21. Verfahren gemäß Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, daß das Masterbatch als Trägermaterial ein Polyolefin, bevorzugt ein Polyethylen, ein Polypropylen, ein Copolymer mit Ethylen- und Propylen-Einheiten, ein Ethylen/(C₄-C₈) α -Olefin-Copolymer, ein Propylen/(C₄-C₈) α -Olefin-Copolymer oder ein Ethylen/Propylen/(C₄-C₈) α -Olefin-Copolymer, oder ein Polyamid umfaßt.
- 25

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/004206

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 A22C13/00 C08K3/00 B32B27/34

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08K A22C B32B C08L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 423 604 A (MITSUBISHI PETROCHEMICAL CO) 24 April 1991 (1991-04-24) the whole document	1,2,7-9, 11-18, 20,21
X	EP 0 405 547 A (MITSUBISHI PETROCHEMICAL CO) 2 January 1991 (1991-01-02) the whole document	1,2,7-9, 11,13-21
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 199719 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A23, AN 1997-208089 XP002289642 -& JP 09 057923 A (TORAY IND INC) 4 March 1997 (1997-03-04) abstract	1,2,7-9, 11-16, 18-20

-/--

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

23 July 2004

Date of mailing of the international search report

03/08/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Russell, G

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP2004/004206

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>DATABASE WPI Section Ch, Week 198831 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A92, AN 1988-217584 XP002289643 -& JP 63 154746 A (KANEBO LTD) 28 June 1988 (1988-06-28) abstract</p>	<p>1,2,7-9, 11,13-21</p>
X	<p>DATABASE WPI Section Ch, Week 199044 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A32, AN 1990-331826 XP002289644 -& JP 02 238923 A (KYORAKU CO LTD) 21 September 1990 (1990-09-21) abstract</p>	<p>1-3,7,8, 10,11, 18,20,21</p>
X	<p>DATABASE WPI Section Ch, Week 199232 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A18, AN 1992-263077 XP002289645 -& JP 04 178433 A (ISHIZUKA GLASS KK) 25 June 1992 (1992-06-25) abstract</p>	<p>1-3,7,8, 11,18, 20,21</p>
A	<p>DE 40 01 612 A (HOECHST AG) 25 July 1991 (1991-07-25) the whole document</p>	<p>1-21</p>
A	<p>US 4 775 585 A (HOSHINO SHIGETAKA ET AL) 4 October 1988 (1988-10-04) examples 1,5 claims 1,3,5</p>	<p>1</p>

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/004206

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0423604	A	24-04-1991	JP 2752465 B2	18-05-1998
			JP 3134033 A	07-06-1991
			DE 69009658 D1	14-07-1994
			DE 69009658 T2	27-10-1994
			EP 0405547 A2	02-01-1991
			EP 0423604 A1	24-04-1991
			FI 101389 B1	15-06-1998
			US 5094847 A	10-03-1992
EP 0405547	A	02-01-1991	JP 3034851 A	14-02-1991
			JP 2752465 B2	18-05-1998
			JP 3134033 A	07-06-1991
			EP 0405547 A2	02-01-1991
			DE 69009658 D1	14-07-1994
			DE 69009658 T2	27-10-1994
			EP 0423604 A1	24-04-1991
			FI 101389 B1	15-06-1998
			US 5094847 A	10-03-1992
JP 9057923	A	04-03-1997	NONE	
JP 63154746	A	28-06-1988	JP 6018898 B	16-03-1994
JP 2238923	A	21-09-1990	JP 7010558 B	08-02-1995
JP 4178433	A	25-06-1992	JP 2827051 B2	18-11-1998
DE 4001612	A	25-07-1991	DE 4001612 A1	25-07-1991
			JP 4211321 A	03-08-1992
			NL 9100091 A ,B,	16-08-1991
			US 5480690 A	02-01-1996
US 4775585	A	04-10-1988	JP 1729959 C	29-01-1993
			JP 59133235 A	31-07-1984
			JP 63054013 B	26-10-1988
			AU 549375 B2	23-01-1986
			CA 1253992 A1	09-05-1989
			DE 3461240 D1	02-01-1987
			EP 0116865 A1	29-08-1984
			US 4911899 A	27-03-1990
			US 4911898 A	27-03-1990